I. Über α-Phenylglutarsäure und ihre Nitrierung
II. Über die Bindung von Basen und Mineralsäuren durch Lignin.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (II. Sekt.)
DER
LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

VORGELEGT VON
FRANZ NEVELY
AUS MÜNCHEN

Referent: Geh. Rat Prof. Dr. H. Wieland.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 1927.

MÜNCHEN 1927
DRUCK: AKADEMISCHE WERKSTÄTTEN (TECHNISCHE HOCHSCHULE)

I. ÜBER α-PHENYLGLUTARSÄURE UND IHRE NITRIERUNG

II. ÜBER DIE BINDUNG VON BASEN UND MINERALSÄUREN DURCH LIGNIN.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der

Ludwig - Maximilians - Universität München.

Vorgelegt

von

Franz Nevely

aus München.

Referent: Geh. Rat Prof. Dr. H. Wieland.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 1927.

- 1927 -

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

M E I N E N E L T E R N !

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle erlaubt, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Ludwig K a l b , auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. Richard W i l l s t ä t t e r und Herrn Geheimrat Professor Dr. Heinrich W i e l a n d für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis:

Über α-Phenylglutarsäure und ihre Nitrierung.

Einleitung : Seite 1

Theoretischer Teil

I. Reaktionsmechanismus der neuen Synthese 6

II. Nitrierung der α-Phenylglutarsäure 9

Beschreibung der Versuche 11

Darstellung des α-Phenylglutarsäureäthylesters 11

α- Phenylglutarsäure 12

p-Nitro-α-Phenylglutarsäure 13

Oxydation der p-Nitro-α-Phenylglutarsäure zur p-Nitrobenzoesäure 14

p-Amino-α-Phenylglutarsäure 15

Benzoylierung der p-Amino-α-Phenylglutarsäure 15

Oxydation der p-Benzoylamino-α-Phenylglutarsäure 15

Nitrierung der p-Nitro-α-Phenylglutarsäure zur Dinitro-α-phenylglutarsäure 16

Über die Bindung von Basen und Mineralsäuren durch Lignin.

A. Die Aufnahme von Alkali durch Willstätter-Lignin. 18

Einleitung 18

I. Untersuchung des Aufnahmevermögens. 19

II. Untersuchung des in Laugen löslichen Ligninanteils 24

III. Einfluß des Methoxylgehaltes 26

IV. Einfluß der dem Lignin anhaftenden Kohlehydrate und Aequivalentgewicht von kohlehydratfreiem Lignin 29

B. Die Einwirkung von Mineralsäuren auf Lignin 31

Einführung 31

I. Untersuchung des Verlaufs der Säurebindung in Abhängigkeit von der Konzentration 33

II. Nachweis des reversiblen Charakters der Säureaufnahme 40

Ueber α-Phenylglutarsäure

und ihre Nitrierung.

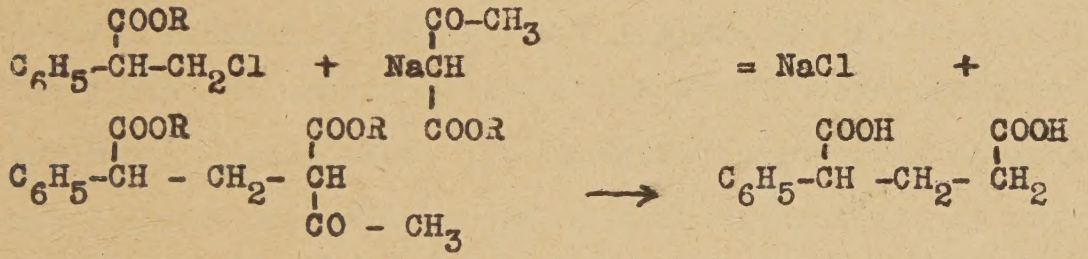
Über α - Phenylglutarsäure und ihre Nitrierung.

E i n l e i t u n g .

Von den beiden strukturisomeren Phenylglutarsäuren war bisher nur die β- Phenylglutarsäure leicht zugänglich, nämlich durch Carboxylabspaltung aus β- Phenylpropan-tri- oder tetracarbonsäureester, die man ihrerseits durch Kondensation von Zimmt- oder Benzalmalonester mit Malonester gewinnt.

Ungünstiger lagen die Verhältnisse bei der α-Phenylglutarsäure. Für ihre Gewinnung haben F. F i c h t e r und O.M e r k e n s [1] folgende beiden Wege angegeben:

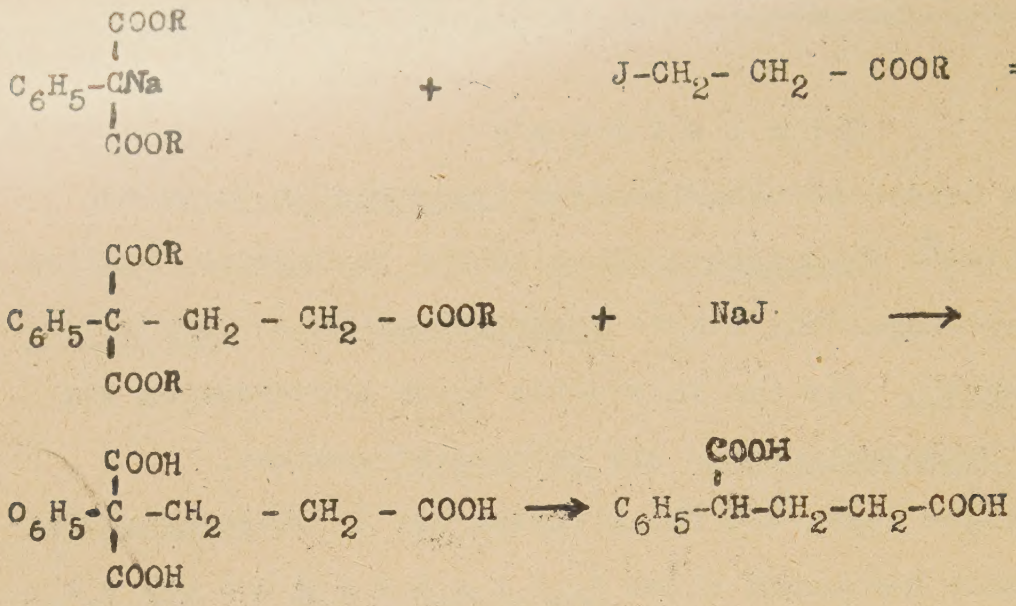
Der eine geht vom α-Chlorhydratropasäureester aus, der mit Natriumacet-essigester zu α- Phenyl - α' -Acetylglutarsäureester kondensiert wird. Mit alkoholischer Kalilauge wird dieser in Essigsäure, Alkohol und α- Phenylglutarsäure gespalten:



Über die Ausbeuten machen die Autoren keine Angaben. Im übrigen ist zu dieser Synthese zu bemerken, daß der α- Chlorhydratropasäureester ein schwer zugängliches Material darstellt.

Der andere Weg führt vom Natriumphenylmalonester aus durch Umsetzung mit β- Jodpropionsäureester zum 1-Phenylpropan-1,1,3 - tricarbonsäureester. Verseifung desselben und Kohlensäureabspaltung liefert die α- Phenylglutarsäure:

1.) B. 34, 4174, (1901).



Dieses Verfahren ergibt, wie L. K a l b und A. F o r s t[1] feststellten, nur schlechte Ausbeuten.

Der Wunsch nach einer ergiebigeren Quelle für die genannte Säure, die als Ausgangsmaterial für hier nicht näher zu erörternde synthetische Arbeiten dienen sollte, veranlaßte schon vor einigen Jahren L.K a l b und L. D i t t m a r[2] einen anderen aussichtsvolleren Weg zu beschreiten. Er beruht auf der bekannten Anlagerungsfähigkeit der reaktionsfähigen Methylengruppe an die Aethylendoppelbindung unter dem Einfluß von Natriumäthylat. Nach dem gleichen Prinzip hatten bereits W. B o r s c h e[3] den α,β Diphenylglutarsäureester aus Zimmtsäure- und Phenylessigester nach Schema I, ferner D. V o r l ä n d e r und A. K n ö t s c h[4] den Acetylglutarsäureester aus Acrylsäureester und Acetessigester nach Schema II aufgebaut:

1.) A. Forst, Dissertation, München 1924, S.22.
2.) L. Dittmar, Dissertation, München 1925.
3.) B. 42, 4496 (1909).
4.) An. 294, 317.

I. $C_6H_5-CH=CH-COOC_2H_5 + C_6H_5-C(H)-COOC_2H_5$

$\longrightarrow$ $C_6H_5-CH(\alpha)-CH_2-COOC_2H_5$

$C_6H_5-CH(\beta)-COOC_2H_5$

II. $CH_2=CH-COOC_2H_5 + CH_3-CO-CH(H)-COOC_2H_5$

$\longrightarrow$ $CH_3-CO-CH(CH-CH_2-COOC_2H_5)-COOC_2H_5$

Auch die eingangs erwähnte Bildungsweise des β Phenylpropantricarbonsäureesters aus Zimmt- und Malonester gehört hierher.

Angesichts dieser Synthesen zogen L. K a l b und L. D i t t m a r die Schlußfolgerung, daß sich auch Acrylsäureester mit Phenylessigester zu α - Phenylglutarsäureester entsprechend Schema III kondensieren lassen würde. Sie fanden ihre Annahme durch den Versuch bestätigt:

III. $CH_2=CH-COOC_2H_5 + C_6H_5-CH_2-COOC_2H_5$

$\longrightarrow$ $C_6H_5-CH(CH_2-CH_2-COOC_2H_5)-COOC_2H_5$

Ließ die neue Synthese zwar in Bezug auf Billigkeit des Ausgangsmaterials - Phenylessigester und Acrylsäureester[1] sind heute technisch zugänglich - und an Einfachheit nichts zu wünschen übrig, so schien die von L. K a l b und L. D i t t m a r angegebene Ausbeute von 24% der Theorie verbesserungsbedürftig.

Es erwuchs mir daher zunächst die Aufgabe, eine Steigerung der Ausbeuten dieser Reaktion zu erzielen. Meine diesbezüglichen Bemühungen waren jedoch nicht von Erfolg begleitet Die Ursache lag in der unvermeidlichen, immer als Nebenreaktion eintretenden Polymerisation des Acrylsäureesters zu

---

1.) Röhm und Haas, Darmstadt.

hochsiedenden bis harzartigen Produkten, die schon beim Stehen für sich langsam eintritt und durch Wärme und Alkali beschleunigt wird. Diese Eigenschaft bildet überhaupt eine unangenehme Beigabe beim Arbeiten mit diesem Ester, besonders im Sommer, wo bei warmen Wetter schon sein Versand auf Schwierigkeiten stößt. In dem Bestreben, die Polymerisation möglichst auszuschalten, wurde der Acrylsäureester durch seine Vorstufe, den ebenfalls technisch zugänglichen, dabei völlig beständigen β- Chlorpropionsäureester[1] ersetzt. Die Annahme, daß dieser im Reaktionsgemisch durch das anwesende Natriumaethylat zunächst unter Abspaltung von Salzsäure in Acrylsäureester überginge, sich also wie Acrylsäureester in statu nascendi verhalten würde, hat sich als richtig erwiesen. Es treten so immer nur kleine Mengen Acrylsäureester auf, die sofort Gelegenheit finden, sich mit dem anwesenden Phenylessigester zu kondensieren. Polymerisation findet nebenbei natürlich auch hier statt, jedoch nur in ganz geringem Ausmaße. Völlig in Fortfall kommen die durch das Aufbewahren des Acrylsäureesters bedingten Verluste.

In dieser neuen Form liefert das Verfahren mühelos 67% der Theorie an α- Phenylglutarsäureester. Die für den ersten Teil vorliegender Untersuchung gestellte Aufgabe konnte damit als gelöst betrachtet werden.

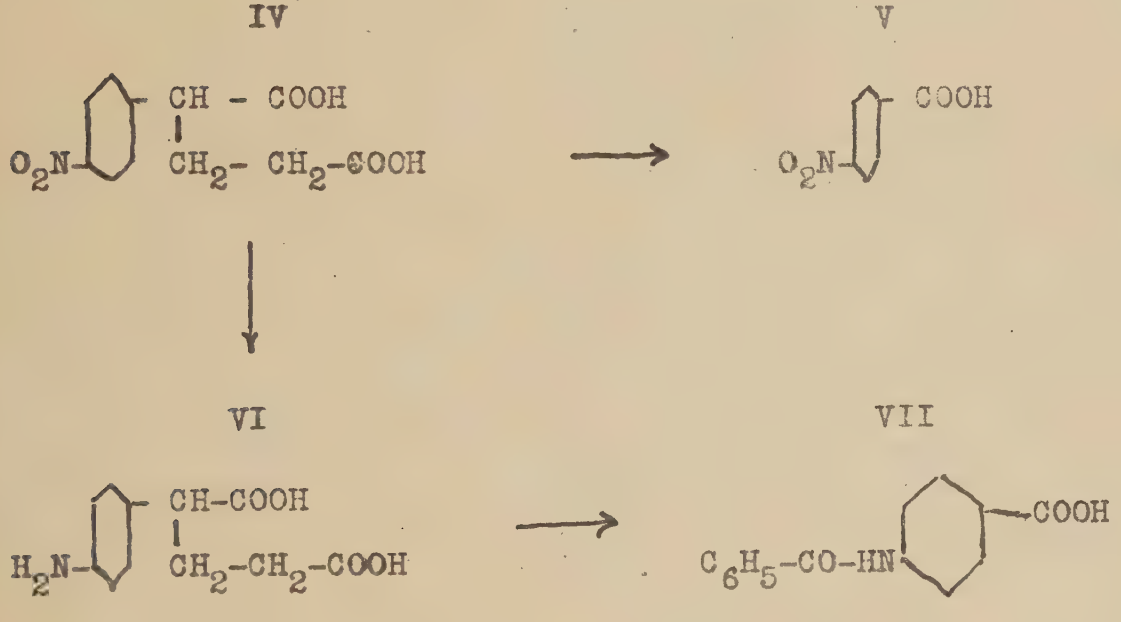
Der zweite Teil befaßt sich mit der Nitrierung der α- Phenylglutarsäure. Das Resultat war hier weniger befriedigend, denn die Hoffnung, leicht zu einheitlichen, im Kern nitrierten Derivaten zu gelangen, hat sich nicht erfüllt. Die Nitrierung verlief trotz Anwendung der verschiedensten Reaktionsbedingungen, besonders auch solcher die in anderen Fällen die Entstehung von o- Nitroderivaten begünstigen, immer uneinheitlich. Sehr störend wirkten nebenher verlaufende Oxydationsreaktionen. Dazu kam noch, daß sich der Abscheidung der reinen

---

1.) Röhm und Haas, Darmstadt.

Isomeren aus den erhaltenen Nitrosäure-Gemischen große Schwierigkeiten entgegenstellten.

Nur die p- Nitrophenylglutarsäure (IV) konnte in reinem Zustande (Ausbeute 30 % der Theorie) dargestellt werden. Ihre Konstitution wurde durch oxydativen Abbau zur p- Nitrobenzoesäure (V) ermittelt. Zwecks weiterer Charakterisierung wurde sie noch zur entsprechenden Aminosäure (VI) reduziert, deren Konstitution auch ihrerseits durch Oxydation des Benzoylderivates zur p- Benzoylamino-benzoesäure (VII) sichergestellt wurde.



Theoretischer Teil.

I. Reaktionsmechanismus der Neuen Synthese.

Die Bildung des α- Phenylglutarsäureesters aus Phenylessigester u. β-Chlorpropionsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat wird, wie in der Einleitung bereits erwähnt, als in 2 Stufen verlaufend angenommen. In der ersten (VIII) geht β- Chlorpropionsäureester in Acrylsäureester über, welcher sich in zweiter Stufe (IX) mit Phenylessigester kondensiert:

VIII. $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOR + C_2H_5ONa = CH_2:CH \cdot COOR + NaCl + C_2H_5OH$

IX. $CH_2:CH \cdot COOR + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOR =$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot COOR \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOR \end{matrix}$$

Man könnte versucht sein, die Reaktion auch in anderer Weise, nämlich als Substitutionsvorgang (X) zu erklären. Darnach würde Natriumphenylessigester direkt mit β- Chlorpropionsäureester unter Abspaltung von Chlornatrium reagieren:

X. $C_6H_5 \cdot CHNa \cdot COOR + Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2COOR =$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot COOR \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOR \end{matrix} + Na\,Cl$$

Folgende Beobachtungen dürften indessen dagen sprechen. Bei Annahme des Reaktionsverlaufes nach X wäre nicht einzusehen, warum mehr als 1 Mol Natriumäthylat pro 1 Mol Phenylessigester für die Umsetzung nötig ist, da es doch genügen sollte, den Phenylessigester in seine Natriumverbindung überzuführen. Dem gegenüber sind aber, wie aus nachfolgender Tabelle (vgl. Versuch Nr. 1 mit 5) hervorgeht, erst mit 2 Mol Aethylat bezw. Natrium die für die Bildung des Phenylglutarsäureesters günstigen Bedingungen gegeben. Dies entspricht dem eingangs angenommenen

Reaktionsmechanismus.

Nr.	Phenyl-essig-ester in Gramm	Chlorpro-pionsäu-reester in Gramm	Na-trium in Gramm	Versuchsbedingungen	Ausbeute in Gramm	Ausbeute in % d.Theorie
1	16,4	13,6	2,3	24 Stunden stehen gelassen, ½ Std. erwärmt u. verarbeitet.	-	-
2.	32,8	13,6	4,6	sofort verarbeitet.	-	-
3.	32,8	13,6	4,6	1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und verarbeitet.	13,5	51,1
4.	32,8	13,6	4,6	24 Stunden stehen gelassen u. verarbeitet.	12	45,5
5.	32,8	13,6	4,6	24 Stunden stehen gelassen, ½ Stunde erwärmt u. verarbeitet.	17,5	66,3
6.	32,8	13,6	4,6	24 Stunden stehen gelassen, ½ Stunde erwärmt u. verarbeitet unter Zusatz von KJ	17	64,4
7.	16,4	13,6	4,6	wie bei Versuch Nr. 1	4	15,2
8.	65,6	13,6	4,6	wie bei Versuch Nr. 1	8	30,4
9.	65,6	13,6	9,2	24 Stunden stehen gelassen u. verarbeitet	14	53,0

An Alkohol wurde immer das 10-fache des Natriumgewichtes verwendet.

Der Vorgang VIII findet offenbar sehr leicht statt, wie an dem Geruch des Reaktionsgemisches nach Acrylsäureester hervorgeht, der besonders dann stark auftritt, wenn man den Chlorpropionsäureester zum Gemisch von Phenylessigester und Natriumäthylat zu rasch zugibt. Die Kondensationsreaktion IX hält mit der Acrylsäureesterbildung übrigens nicht gleichen Schritt, denn sie muß durch schließliches Erwärmen vervollständigt werden (vgl. die Versuche Nr. 4 und 5). Daß die Kondensation von Acrylsäureester mit Phenylessigester ein Mol Aethylat für sich erfordert,

geht aus früheren Versuchen von L. K a l b [1)] und L. D i t t m a r hervor. Auch das Misslingen des Versuches, die Ausbeute durch Zusatz von Jodkalium unter Anwendung des Verfahrens von A. W o h l[2)] zu erhöhen, spricht dafür, daß hier keine Substitutionsreaktion gemäß X vorliegt, da sonst der Austausch des Chlors durch Jod einen günstigen Einfluß hätte zeigen müssen (vgl. die Versuche Nr. 5 mit 6).

Im übrigen ergibt sich aus der Zusammenstellung der Versuche, daß durch Anwendung eines 100 %-igen Überschusses an Phenylessigester (2 statt 1 Mol) die Ausbeute sehr wesentlich erhöht (vgl. Nr. 7 mit 5), durch weitere Mengen - auch in Verbindung mit noch mehr Aethylat - aber nicht mehr weiter gesteigert wird (Nr. 8 bezw. 9). Die besten Bedingungen bleiben also (entsprechend Nr. 5) die Anwendung von 2 Mol Phenyl - essigester und 2 Mol Natriumäthylat auf 1 Mol β-Chlorpropionsäureester, was eine Ausbeute von 66,3 % der Theorie ergibt. Der Überschuß an Phenylessigester kann fast restlos wiedergewonnen werden.

Der nach dem neuen Verfahren leicht zugängliche α - Phenylglutarsäureester wurde zwecks Identifizierung analysiert und mit wässeriger Kalilauge zur freien Säure verseift. Man erhält einen farblosen, langsam zu einem Kristallbrei erstarrenden Sirup, der ohne weitere Reinigung für präparative Zwecke verwendbar ist.

1.) l.c. Fußnote 2) S.2

2.) B. 39, 1951 (1906).

Nitrierung der α- Phenylglutarsäure.

Die Untersuchung der Nitrierung ergab, daß man hier mit 2 Hauptschwierigkeiten zu tun hat. Die eine besteht in der nebenbei immer auftretenden Oxydation, die vermutlich im tertiären, durch die Nachbarschaft der Phenyl- und Carboxylgruppe sehr reaktionsfähigen Wasserstoffatom ihren Angriffspunkt findet. Die andere liegt in der schwierigen Trennbarkeit der entstehenden isomeren Nitrokörper, deren Reinheitsgrad durch wiederholtes Umkristallisieren nur langsam fortschreitet. Auf letztere Schwierigkeit stiessen übrigens auch G. Schroeter und H. Meerwein[1] bei der Nitrierung der β- Phenylglutarsäure. Sie glaubten hierbei deren 2 - Nitroderivate in reinem Zustande isoliert zu haben. Doch konnte später H. Meerwein[2] durch mühevolle Untersuchungen feststellen, daß ein auf normalem Wege nicht trennbares Gemisch von 2- und 3- Nitro-β- phenylglutarsäuren vorlag.

Bei der Nitrierung der α- Phenylglutarsäure wurde mit besonderem Interesse die Anwendung der Methoden verfolgt, welche die Entstehung von o-Nitroverbindungen begünstigen. So wurde nach A. von Baeyer[3] mit Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur, nach G. Schroeter und H. Meerwein[4] mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 bei 80-90° und nach J.B. Menke[5] mit Kupfernitrat in Eisessig nitriert. In allen Fällen wurden aber unter starken Oxydationserscheinungen

---

1.) B. 35, 2073 (1902).
2.) B. 36, 2670 (1903). B. 40. 1586 (1907).
3.) B. 11, 582 (1878). Darstellung der o-Nitrophenylessigsäure.
4.) H. Meerwein, Dissertation, Bonn, 1902.
5.) Rec. des Travaux ch. des Pays - Bas 2, 141, (1926).

nur gelbe Oele erhalten, aus denen sich kein kristallisiertes Produkt in namhafter Menge isolieren liess. Die Oxydation schien hier geradezu begünstigt, besonders bei dem Verfahren von M e n k e, wo - vielleicht infolge katalytischer Wirkung des Kupfers die Oxydation trotz Wasserkühlung einen stürmischen Verlauf nahm.

Bessere Ergebnisse zeitigte die Nitrierung unter Wasserausschluß mit Salpeter bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure, wo sich bei kurzer Einwirkungsdauer und tiefer Temperatur die Oxydation auf ein Mindestmaß herabdrücken liess. Aus dem in 80 %-iger Ausbeute entstehenden, kristallisierenden Nitrosäuregemisch konnte auch hier nur durch oftmaliges Umkristallisieren ein einheitliches Produkt vom Schmp. 144 - 45° abgetrennt werden, das sich als p - Nitro -α- phenylglutarsäure erwies (Konstitutionsbeweis siehe Einleitung).

Weitere Bemühungen wurden der Darstellung der o, p- Dinitrophenylglutarsäure gewidmet. Bei Anwendung energischer Bedingungen und entsprechend grösserer Mengen an Nitrierungsmittel traten die störenden Oxydationswirkungen begreiflicher Weise in verstärktem Masse auf. Rauchende Salpetersäure mit welcher G. S c h r o e t e r und H. M e e r w e i n [1] p-Nitro-β Phenylglutarsäure zum o, p- Nitroderivat nitrieren konnten, führte im vorliegenden Falle nur zu weitgehender Zerstörung der Substanz. Schonender wirkt auch hier Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure. Aus dem damit aus der α- Phenylglutarsäure erhaltenen rohen Reaktionsprodukte liess sich zwar eine Fraktion abscheiden, deren Schmelzpunkt bei weiterem Umkristallisieren konstant blieb, doch zeigte die Elementaranalyse und Titration, daß

1.B. 35, 2073 (1902)

trotzdem noch ein Gemisch von Mono- und Dinitrophenylglutarsäure vorlag.

Besser verlief die Weiternitrierung der reinen p- Mononitro-α- phenylglutarsäure. Wenngleich auch hier noch Oxydation zu bemerken war, konnte doch nach vielfachem Umkristallisieren ein Produkt isoliert werden, dessen Analyse das Vorliegen einer Dinitro-α- phenylglutarsäure erwies. Die Ausbeute war gering. Wegen Mangel an Material mußte von einer Konstitutionsbestimmung abgesehen werden.

Zum Schluß sei von Versuchen erwähnt, die unternommen wurden, Nitrophenylglutarsäuren direkt auf synthetischem Wege zu gewinnen und zwar durch Übertragung des in dieser Arbeit zur Darstellung der α- Phenylglutarsäure verwendeten Verfahrens auf o- Nitro- und o,p- Dinitro-phenylessigsäureesters, ferner auf o,p- Dinitrophenyl-acetessigester. Merkwürdigerweise reagierten diese Ester, trotzdem man annehmen muß, daß ihre Methylengruppen reaktionsfähiger sind als im unsubstituierten Phenylessigester, nicht mit β- Chlorpropionsäureester in der gewünschten Weise. Dieses Ergebnis ist besonders für den 2,4-Dinitrophenyl-acetessigester verwunderlich, da sich dieser bekanntlich benzoylieren läßt und ein Kondensationsprodukt mit sich selbst liefert,[1] findet aber insoferne ein Analogon, als V. v. R i c h t e r[2] die Methylengruppe auch der Alkylierung durch Jodmethyl und Benzylchlorid unzugänglich fand. Vielleicht ist es die Raumerfüllung der o- ständigen Nitrogruppe, auf die bereits W. B o r s c h e[3] bei der o-Nitrophenylessigsäure hinwies, welche den Eintritt mancher Reste in die Methylengruppe verhindert.

B e s c h r e i b u n g d e r V e r s u c h e .

Darstellung von α- Phenylglutarsäureäthylester.

23 g (1 Mol) Natrium-Metall werden in 230 g absolutem Alkohol gelöst, zuletzt unter Erwärmen. Hernach läßt man auf Handwär-

1.) B. 21, 2470 (1888), B.42, 601 (1910). 2.) B.42, 603 (1910).
3.) B. 42, 3596 (1910).

ne abkühlen, sodaß sich ein Kristallbrei von Alkoholat zu bilden beginnt, und gibt unter Vermeidung weiterer Erwärmung 164 g (1Mol) Phenylessigsäureäthylester hinzu. Die entstehende schwach gelbliche Lösung kühlt man in Eiswasser bis zu beginnenden Kristallisation und läßt nun im Verlauf von 2 Stunden 68 g (½ Mol) β- Chlorpropionsäureäthylester unter fortwährendem Schütteln eintropfen. Arbeitet man zu rasch oder kühlt nicht genügend, so tritt intensiver Geruch nach Acrylsäureester auf, was im Interesse der Ausbeute zu vermeiden ist, da sich dieser dann weitgehend polymerisiert. Man läßt das Gemisch über Nacht stehen und vervollständigt schließlich die Reaktion durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Nun säuert man mit Essigsäure an, destilliert den Alkohol ab und nimmt das obenauf schwimmende Öl in Aether auf. Die Aetherlösung wäscht man mehrmals mit Sodalösung und Wasser, und trocknet sie mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Aethers unterwirft man den öligen Rückstand der Vakuumdestillation. Diese liefert im Vorlauf, bei 13mm bis 175° übergehend, fast die gesamte als Überschuß angewandte Menge Phenylessigester zurück, der, nochmals destilliert und zwischen 100 und 105° aufgefangen, wieder verwendet werden kann. Die Hauptfraktion, übergehend zwischen 175 - 185°, stellt rohen α- Phenylglutarsäureester dar; sie gibt, nochmals destilliert und von 178 - 183° aufgefangen, 85 - 88 g reines Produkt (Ausbeute 64 - 67 % d.Th. bezogen auf angewandten β- Chlorpropionsäureester). Der Nachlauf besteht aus hochsiedenden Polymerisationsprodukten des als Zwischenprodukt auftretenden Acrylsäureesters und wird verworfen. Zur Prüfung der Reinheit wurde die zwischen 178 - 183° bei 13 mm aufgefangene Fraktion analysiert:

0,1998 g Sbst. : 0,4988 g CO_2, 0,1334 g H_2O.

$C_{15}H_{20}O_4$. Ber. C 68.18, H 7.63.

Gef. " 68.09, " 7.47.

α- Phenylglutarsäure.

1 Mol α- Phenylglutarsäureester werden mit 3 Mol 10%-iger wässe-

riger Kalilauge bis zum völligen Verschwinden der Oeltropfen gekocht, was etwa 4 - 5 Stunden beansprucht. Man läßt erkalten, gießt auf Eis und setzt die α- Phenylglutarsäure mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit. Das sich größtenteils als Öl abscheidende Produkt nimmt man in Aether auf, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und trocknet sie mit entwässertem Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Aethers, dessen letzten Reste im Vakuum auf dem Wasserbade vertrieben werden, hinterbleibt die Säure als sehr zähflüssiger, farbloser oder schwach gelblicher Sirup, der selbst nach dem Impfen nur langsam, aber innerhalb einiger Tage vollständig kristallisiert.

Calciumsalz.

Durch Fällung der neutralen Lösung des Kaliumsalzes der α-Phenylglutarsäure mit Calciumacetatlösung erhielt ich das Calciumsalz in schönen 4-seitigen Tafeln, welches in seiner Zusammensetzung den von F i c h t e r und M e r k e n s aus heißer essigsaurer Lösung gewonnenen Krusten entspricht und lufttrocken 3 Moleküle Kristallwasser (nicht 4 wie die genannten Forscher im Gegensatz zu ihren Analysenresultaten schreiben) enthält.

0,1966 g Sbst. : 0,0880 g $CaSO_4$.

$C_{11}H_{10}O_4Ca.3H_2O$. Ber. Ca 13.25

Gef. " 13.18.

Erhitzt man dieses Salz längere Zeit auf 105°, so tritt Gewichtskonstanz bei der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_4Ca.\frac{1}{2}H_2O$ ein.

Gewichtsverlust für 2½ Mol H_2O ber. 15.00%, gef. 14.86 %.

p- Nitro-α- Phenylglutarsäure (Formel IV).

In 160 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,830 werden 10,1 g (1/10 Mol) feingepulvertes Kaliumnitrat eingetragen und die Auflösung abgewartet. Hernach kühlt man die Lösung in einer Kältemischung und gibt im Verlauf von 2 Stunden 20,8 g (1/10 Mol) fein gepulverte, gut getrocknete α- Phenylglutarsäure unter fortwährendem Schütteln zu. Die Temperatur darf hierbei nicht über -10° steigen. Unter häufigem Umschütteln läßt man

weitere 4 Stunden in Eis und 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nun gießt man vorsichtig auf 300 g Eis und läßt die ölige Ausscheidung über Nacht zu Krusten erstarren. Diese werden abgesaugt, mehrere Male mit gesättigter Kochsalzlösung, darauf mit Wasser gewaschen und einige Male aus 70 - 80° heissem Wasser unter Zusatz von Blutkohle umkristallisiert. Man erhält so ein krustenfreies, farbloses Produkt vom konstanten Schmelzpunkt 144 - 45°. Farblose, 4-seitige Blättchen, die in Petroläther unlöslich, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer- in Essigester, Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich sind. Die Löslichkeit in kaltem Wasser beträgt ca. 1 : 100.
Ausbeute an reinem Produkt bis 30% der Theorie.

0,1178 g Sbst. : 0.2145 g CO_2, 0,0463 g H_2O

0,1529 g " : 7.85 ccm N (16°, 718 mm).

$C_{11}H_{11}O_6N$. Ber. C 52.15 H 4.38 N 5.54
Gef. " 52.00 " 4.40 " 5.65.

Oxydation der p-Nitro-α- phenylglutarsäure zur p- Nitrobenzoesäure.

1 g p- Nitro-α- phenylglutarsäure und 1,7 g krist. Magnesiumsulfat wurden in 100 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst, allmählich 2,24 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser zugegeben und die Mischung bis zum Verschwinden der Permanganatfarbe gekocht. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins, Einengen der Lösung und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure schieden sich 0,4 g einer Säure aus, die im Rohzustande bei 236 - 37° schmolz und nach einmaligem Umkristallisieren aus heissem Wasser den der p-Nitrobenzoesäure zukommenden Schmelzpunkt von 238° zeigte. Die Mischprobe mit einem Kahlbaum-Präparat dieser Säure zeigte keine Depression. Damit ist auch die Konstitution der als Ausgangsmaterial verwendeten p- Nitro-α- Phenylglutarsäure bewiesen. In der weiter eingeengten Mutterlauge fanden sich 0,2 g unangegriffenes Ausgangsmaterial.

p- Aminophenylglutarsäure (Formel VI).

In die Lösung von 12,6 g (1/20 Mol) p- Nitro-α- phenylglutarsäure in 24 g wässerigem Ammoniak (spez. Gew. 0,930) wurde 4 Stunden lang bei 40 - 50° Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann wurde im Vakuum eingeengt, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und das Filtrat tropfenweise mit konz. Salzsäure angesäuert, bis die freie Aminosäure auszufallen begann. Ausbeute 95% der Theorie. Aus Wasser umkristallisiert bildet die Säure zu Büscheln angeordnete Nadeln, die bei 208 - 09° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Essigester, Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff.

0,1294 g Sbst. : 0,2803 g CO_2, 0.0701 g H_2O.

0,1380 g " : 8,00 ccm N (20,5°, 711 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N$. Ber. C 59,16 H 5.87 N 6.14

Gef. " 59,08 " 6.06 " 6.18.

Benzoylierung der p- Amino-α- phenylglutarsäure.

Rohe p- Amino-α- phenylglutarsäure wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid verrieben und das Gemisch unter Erwärmen allmählich mit verdünnter Natronlauge versetzt bis die alkalische Reaktion bestehen bleibt und eine Probe keine Diazoreaktion mehr gibt. Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure erhält man das Benzoylierungsprodukt in weissen Flocken, die nach dem Umkristallisieren aus wässerigem Alkohol (1 : 1) feine, seidenglänzende Nadeln darstellen und den Schmelzpunkt 193° zeigen. Sie sind unlöslich in Aether, Petroläther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Wasser und Aceton, leicht löslich in Alkohol.

Oxydation der p- Benzoylamino-α- phenylglutarsäure.

Die Oxydation wurde wie bei der p- Nitro-α- phenylglutarsäure ausgeführt. Das erhaltene Produkt schmolz nach dem Umkristallisieren aus wässerigem Alkohol (1 : 1) bei 278° und erwies sich

damit als p- Benzoylaminobenzoesäure. Für die benützte Ausgangssäure ergibt sich daraus die p-Stellung der Aminogruppe zum Glutarsäurerest.

Nitrierung der p- Nitro -α- phenylglutarsäure zur Dinitro-α- phenylglutarsäure.

Wie Versuche ergaben, arbeitet man zur Gewinnung einer nicht zu stark durch Oxydationsprodukte verunreinigten Roh-Dinitrosäure am besten unter folgenden, milden Bedingungen. 5 g (1/50 Mol) p - Nitro-α- phenylglutarsäure werden bei gewöhnlicher Temperatur in 40 ccm konz. Schwefelsäure (spez.Gew.1,830) gelöst und im Verlauf von 1½ Stunden die äquivalente Menge Kalisalpeter zugegeben. Man versetzt noch mit 0,5 g Borsäure als Katalysator und läßt3 Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen. Hierauf gießt man auf 100 g Eis, läßt über Nacht stehen, saugt dann das fest gewordene Produkt ab, wäscht es mit gesättigter Kochsalzlösung und wenig Wasser. Durch oftmaliges Umkristallisieren aus heissem Wasser kommt man zu einer reinen, konstant bei 200° unter Zersetzung schmelzenden Dinitrosäure, in der wahrscheinlich die 2,4-Dinitro-α- phenylglutarsäure vorliegt. Lange, schwach gelbe Prismen, die in Aether und Alkohol leicht, in Petroläther unlöslich sind. Die Ausbeute betrug bis 15% der Theorie,

0,1390 g Sbst. : 0.2256 g CO_2, 0.0399 g H_2O.

0,0865 g " : 7,70 ccm N (20°, 722 mm).

$C_{11}H_{10}O_8N_2$. Ber. C 44.28 H 3.38 N 9.40

Gef. " 44.27 " 3.21 " 9.67.

Ueber die Bindung von Basen und Mineralsäuren durch Lignin.

A. Über die Aufnahme von Alkali durch Willstätter Lignin.

Einleitung.

Eine für die Konstitutionserforschung des Lignins wichtige Aufgabe ist die Ermittlung von Zahl und Art seiner Hydroxylgruppen. Aus den meist zu 14 - 15 % gefundenen Methoxylzahlen schließt man unter Annahme eines Molekulargewichts von 800 als Rechnungsgrundlage auf 4 methylierte Hydroxylgruppen, und zwar bei weitgehender Übereinstimmung für die verschiedensten Ligninpräparate. Stark differieren demgegenüber die Angaben über die ausserdem noch vorhandenen freien Hydroxylgruppen, nämlich zwischen 1 und 5. Für ein sehr beachtenswertes, weil kohlehydratfreies und doch schonend bereitetes Ligninpräparat, welches H. Urban[1] nach einer Modifikation des Willstätterschen Verfahrens darstellte, berechnet dieser Autor aus dem Resultat der erschöpfenden Methylierung einen Gehalt von 4 methylierten und 5 freien Hydroxylgruppen bei einem angenommenen Molekulargewicht von 820. Über die Natur der freien Hydroxylgruppen, in wieweit sie alkoholisch-neutral oder phenolisch (?) - saueren Charakters sind, wissen wir noch wenig Bestimmtes. Freies, phenolisches Hydroxyl bedingt im allgemeinen Alkalilöslichkeit. In Übereinstimmung damit sind beispielsweise Alkalilignin und das sog. Primärlignin[2] in verdünnter Natronlauge löslich, wobei aber zu bemerken ist, dass dort freie Carboxylgruppen mit die Ursache sein können. Verwunderlich ist die Alkaliunlöslichkeit von Willstätter-Lignin, in welchem ebenfalls freies Phenolhydroxyl angenommen wird.

Ist nun diese Annahme falsch oder lassen sich trotz der Alkaliunlöslichkeit im Willstätter-Lignin phenolische bezw. überhaupt saure Hydroxylgruppen etwa durch Feststellung einer äusserlich nicht erkennbaren Salzbildung nachweisen ? Die Klärung dieser Frage bildet den Gegenstand vorliegender Arbeit. Sie schien

1.) Cell. 7,73 (1926)
2.) J. Crüss B.Bot. 41,48 (1923)
A. Friedrich, J. Diwald M.46,31 (1925)

von besonderem Interesse, nachdem kürzlich K. Freudenberg und H. Hess [1] auf zwei verschiedenen Wegen, nämlich durch Hydrazinspaltung des Lignintoluosulfosäureesters und durch Methylierung mit Diazomethan das Vorhandensein von ca. einer freien phenolischen Hydroxylgruppe (bei Annahme eines Molekulargewichtes von 820 für die Berechnung) nahelegten.

Es wird nachfolgend gezeigt werden, dass Willstätter-Lignin in der Tat trotz seiner Unlöslichkeit in Laugen Alkali zu binden vermag, und zwar in genau definierter Menge, die mit den Schlußfolgerungen von K. Freudenberg und H. Hess in quantitativer Hinsicht gut übereinstimmen. Aus der Feststellung einer "Säurezahl" ergibt sich ein neues Hilfsmittel zur Charakterisierung alkaliunlöslicher Ligninpräparate.

I. Untersuchung des Aufnahmevermögens von Lignin für Natron- und Kalilauge, Baryumhydroxyd und Natriumkarbonat (Tab. 1 incl.2)

(Beschaffenheit des angewandten Ligninpräparates)

Zu den Versuchen der Kapitel I - III diente ein Lignin, das nach R. Willstätter und L. Kalb [2] dargestellt war, jedoch mit dem Unterschiede, dass man das entharzte Fichtenholzmehl noch entgummierte und die Salzsäurebehandlung von 4 auf 3 Stunden abkürzte, um ein möglichst geschontes Produkt zu gewinnen. Der dafür in Kauf genommene Gehalt des Lignins an (der Skelettsubstanz zugehörigen) Kohlehydraten bedingt eine gewisse Verschiebung in der Aufnahmefähigkeit für Alkalien, was aber die hier in Betracht kommenden Feststellungen, die ohnehin meist relativer Natur sind, nicht beeinträchtigt. Die analytischen Daten dieses Ligninpräparates waren wie folgt:

1.) A. 448, 121 (1926).

2.) B. 55, 2640 (1922).

1,1996 g Sbst. : hinterließen 0,0036 g Asche

0,1806 g " . : 0,4059 g CO_2 ,0,1022 g H_2O

0,1368 g " . : 0,1249 g Ag J.

Gefunden % Asche 0,3; C 61.30; H 6.34; Methoxyl 12,05

Gehalt an Kohlehydrat der Skelettsubstanz : 19,5 % [1)]

(Über die Bindung von Alkali durch kohlehydratfreies Lignin siehe Kapitel IV).

=o=o=o=o=o=o=o=

Beim Versuch eine Aufschlämmung von Lignin in Wasser direkt zu titrieren und auf diese Weise ein Aufnahmevermögen für Alkali festzustellen, ergab sich, dass dies nicht möglich ist. Schon der erste Tropfen n/10-Natronlauge bewirkt Rotfärbung des verwendeten Indikators (Phenolphtalein.) Es folgt daraus dass nur Hydroxylgruppen sehr schwach saurer Natur in Frage kommen können, deren Salzbildung der Hydrolyse unterliegt. Suspendiert man jedoch Lignin direkt in n/10-Lauge, so wird die Hydrolyse schon fast vollständig zurückgedrängt. Es läßt sich dann in der vom Lignin abfiltrierten Lauge ein bestimmter <u>Titerverlust</u> feststellen. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, erreichte die Alkalibindung schon in dieser starken Verdünnung nahezu ihr Maximum. Hierbei wurden 40 ccm der n/10-Lauge für 2 g Lignin verwendet. Dieser Maximalwert ändert sich bei Suspension des Lignins in stärkeren Laugen kaum mehr und beträgt durchschnittlich 0,143 Gramm-Aequivalente Natronlauge auf 100 Gramm Lignin.

In genau derselben Weise und zwar in äquivalenten Verhältnissen werden Kalilauge und Barytwasser von Lignin gebunden. Nach den Erfahrungen mit Natronlauge konnte man sich hier mit der Untersuchung bei je zwei verschiedenen Konzentrationen begnügen. Die gefundenen Werte sind auch hier im Mittel 0,145 Gramm-Aequivalente Kalium- bezw. Baryumhydroxyd pro 100 g Lignin.

1.) Privatmitteilung von Th.Lieser und L.Kalb (Die Bestimmung erfolgte nach dem Chlordioxyd-Natriumsulfit-Aufschlußverfahren von E.Schmidt).

Es ergibt sich also unter den verschiedensten Bedingungen der Titrierung ein und dieselbe Zahl. Diese Zahl ist nur, wie ausdrücklich bemerkt sei, für das vorliegende Präparat charakteristisch. Wie gezeigt werden wird, gab beispielsweise ein weiter unten beschriebenes kohlehydrat-freies Lignin den niedrigeren Wert von 0,110. Es wird sich vielleicht empfehlen, die Aufnahmefähigkeit des Lignins für Basen in Form einer "Säurezahl" auszudrücken, etwa in der Anzahl ccm n/10-Lauge, die von 1 g Ligninpräparat gebunden werden. Es würde sich dann für besagte beide Ligninpräparate die Säurezahl 14,5 bezw. 11,0 ergeben. In vorliegender Arbeit soll aber dieser Begriff noch nicht allgemein verwendet werden, da die Ausarbeitung einer verfeinerten Vorschrift zur Zeit noch in Bearbeitung ist.

Im Gegensatz zu Laugen wird Soda weder bei Zimmertemperatur noch bei 50 - 70° von Lignin aufgenommen. Die dem Lignin innewohnende Acidität ist offenbar zu schwach, um Karbonate zu zersetzen.

Schließlich wurde noch untersucht, ob die Zeitdauer, während welcher das Lignin mit Lauge in Berührung blieb, irgend einen Einfluß auf das Aufnahmevermögen ausübt. Es wäre denkbar gewesen, dass sich z.B. infolge langsam stattfindender Verseifungsvorgänge oder von Luftoxydation u.a. Änderungen in der Acidität einstellen und so das Resultat störend beeinflussen könnten. Die in Tabelle 2 wiedergegebene Versuchsreihe zeigt, dass die Zeitdauer innerhalb 3-48 Std. ohne jeden Einfluß auf das Resultat war.

Versuchsanordnung.

Genau 40 ccm der betreffenden Lauge, deren Titer vorher festgestellt worden war, wurden in einer Pulverflasche mit 2 g feingepulvertem Lignin unter möglichster Vermeidung des Zutritts von Luftkohlensäure zusammengebracht und unter öfterem Umschütteln 4 Stunden (s.u.) stehen gelassen. Dann wurde vom Lignin abgesaugt und in 2 mal je 10 ccm des Filtrats wiederum der Titer bestimmt (Indikator Methylorange). Aus der Differenz zwischen dem nun gefundenen und dem ursprünglichen Titerwert der Lauge ergibt sich die vom Lignin aufgenommene Alkalimenge. Sie ist in den Tabellen in Gramm und Gramm - Aequivalenten auf 2 bezw. 100 gr Lignin angegeben.

Die Ausführung der Titration geschah im allgemeinen mit n/2 Salzsäure. Bei stärkeren Laugen wurde mit 5/2 n Salzsäure vor- und mit n/2 Salzsäure zu Ende titriert.

Genauere Werte liefert die Endtitration mit n/10-Lauge, Ihre Anwendung empfiehlt sich aber nur dann, wenn das Lignin frei von alkalilöslichen, die Flüssigkeit gelb färbenden Verunreinigungen ist oder vorher von diesen befreit wurde (s.u.).

Um festzustellen, ob allenfalls ein Glasfehler zu berücksichtigen sei, wurden je 40 ccm n/2 und 4 n Natronlauge in den verwendeten Pulverflaschen 24 Stunden stehen gelassen. Der Titer der Laugen blieb konstant.

Tabelle 1.

Aufnahme von NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ und Na_2CO_3 durch Lignin aus Lösungen verschiedener Konzentration.

(40 ccm Laugenlösung, 2. g Lignin).

Versuchs Nr. des	Vor dem Ligninzusatz verbrauchten 10 ccm Lauge ccm Säure	Nach dem Ligninzusatz verbrauchten 10 ccm Lauge ccm Säure	Normalität N d. Lauge vor dem Ligninzusatz.	2 g Lignin nahmen auf g NaOH (bezw. KOH usw)	100 g Lignin nahmen auf NaOH (bezw KOH usw.) in Gramm Aequival
a) Natronlauge.					
1.a	- 11,03 n/10	- 4,47 n/10	0,1105	0,104	0,13
b	- 11,07 "	- 4,63 "			
2.a	- 25,01 n/10	- 17,98 n/10	0,2503	0,112	0,14
b	- 25,05 "	- 18,08 "			
3.a	- 9,70 n/2	- 8,18 n/2	0,4851	0,120	0,15
b	- 9,70 "	- 8,22 "			
4.a	- 20,47 n/2	- 18,96 n/2	1,024	0,122	0,15
b	- 20,49 "	- 19,00 "			
5.a	8,00 5n/2 + 4,77 n/2	8,00 5n/2 + 3,36 n/2	2,240	0,112	0,14
b	8,00 " + 4,83 "	8,00 " + 3,44 "			
b					
6.a	18,00 5n/2 + 6,78 n/2	18,00 5n/2 + 5,39 n/2	4,841	0,112	0,14
b	18,00 " + 6,86 "	18,00 " + 5,45 "			
			Mittelwert:		0,143
b) Kalilauge.					
1.a	- 19,51 n/2	- 18,09 n/2	0,9754	0,1568	0,14
b	- 19,51"	- 18,13"			
2a	9,00 5n/2 + 4,80 n/2	9,00 5n/2 + 3,25 n/2	2,491	0,1682	0,15
b	9,00 " + 4,80"	9,00 " + 3,35 "			
			Mittwelwert:		0,145
c) Barytlauge.					
1.a	- 3,82 n/2	- 2,30 n/2	0,1909	0,2571	0,15
b	- 3,82"	- 2,34"			
2.a	- 6,70 n/2	- 5,50 n/2	0,3498	0,2399	0,14
b	- 6,70"	- 5,30 "			
			Mittelwert:		0,145
d) Soda.					
1.a	- 37,35 n/2	- 37,34 n/2	1,8665	-	0,00
b	- 37,32 "	- 37,30"			
2.a	17,00 5n/2 + 0,15 n/2	17,00 5n/2 + 0,17 n/2	4,2575	-	0,00
b	17,00 " + 0,15 "	17,00 " + 0,15 "			
3.a	- 21,10 n/2	- 21,10 n/2	1,3550	-	0,00
b	- 21,10 "	- 21,05 "			
4.a	10,00 5n/2 + 0,75 n/2	10,00 5n/2 + 0,75 n/2	2,5372	-	0,00
b	10,00 " + 0,75"	10,00 " + 0,80"			

Die Soda-Versuche 3 und 4 wurden bei 50 - 70° in einem langen Reagensglas mit eingeschliffenem Steigrohr ausgeführt.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der von Lignin aufgenommenen NaOH-Menge von der Zeit.

(100 ccm Natronlauge (Konzentration ca. n/1), 10g Lignin).

Nr. des Versuchs	1.	2.	3.	4.
Anzahl der Stunden, die der Versuch bis zur Titration stand.	3	10	24	48
10 ccm der Lauge verbrauchten ccm Säure	14,53 n/2 14,53"	14,55 n/2 14,55"	14,53 n/2 -	14,55 n/2 -

II. Untersuchung des in Lauge löslichen Anteils (Tab.3).

Die äussere Erscheinung der Laugeneinwirkung auf Lignin ist wenig auffallend. Das Lignin quillt und behält unter kaum merkbarer Aufhellung seine bräunlich-gelbe Farbe. Hingegen gehen, wie im vorhergehenden Kapitel bereits bemerkt, gewisse Anteile in Lösung, wodurch sich die Flüssigkeit gelb färbt. Dies erschwerte die Titration des Filtrats, besonders mit verdünnten Säuren, weshalb den beiden ersten Messungen mit n/10 Säure (Tabelle 1) eine grössere Unsicherheit anhaftet. Mit n/2 - Säure jedoch ist der Umschlag scharf und deutlich. Vor dem Indikatorumschlag trübt sich die Lösung und am Neutralpunkt fallen geringe Mengen eines weissen Niederschlags aus, während sich die Flüssigkeit entfärbt. Da hier mit einer sukzessiven Spaltung des Lignins, die einen Einfluß auf die Laugenaufnahme haben könnte, zu rechnen war, mußte diese Erscheinung näher untersucht werden.

Die quantitative Bestimmung ergab, daß von 2,034 g Lignin bei 12 stündigem Stehen mit n/2 Natronlauge 0,067 g =

0,03 % gelöst werden. (Die Bestimmung erfolgte durch Wägung des aus dem gelben Filtrat mit Essigsäure fällbaren Niederschlags.) Die wiederholte Einwirkung der Lauge auf das schon einmal behandelte Lignin ergab keine neuerliche Lösung. Die Flüssigkeit blieb bei der zweiten Einwirkung absolut farblos. Auch liess sich, kein merkbarer Einfluß des durch die Laugen abgespaltenen Bestandteiles auf den Maximalwert der Aufnahme konstatieren. Dies zeigen die in Tabelle 3 angeführten beiden Versuche.

In Versuch Nr. 1 wurden 2 g Lignin in 40 ccm Natronlauge der Normalität N = 0,4538 gegeben und die aufgenommene Alkalimenge in üblicher Weise bestimmt. Das Lignin wurde dann abfiltriert, gewaschen, mit sehr verdünnter Essigsäure neutralisiert, wieder gründlich gewaschen und nach dem Trocknen erneut quantitativ in Lauge obiger Konzentration gegeben. Wie ersichtlich, änderte sich nichts an der Aufnahme von Alkali. In Versuch Nr. 2 wurde ebenso mit einer Probe in stärkerer Lauge (N = 2,6021) verfahren, was zu dem analogen Resultat führte.

Die Anfärbung der Natronlauge und die Auflösung einer ganz geringen als Verunreinigung zu betrachtenden Beimengung des Lignins sind also ohne Einfluß auf den Grenzwert.

=o=o=o=o=o=o=o=o=

Tabelle 3.

Wiederholte Einwirkung von Natronlauge auf ein und dasselbe Ligninpräparat.

(40 ccm Natronlauge , 2 g Lignin.)

Nr. des Versuchs	Vor dem Ligninzusatz verbrauchten 10ccm Lauge ccm Säure	Nach dem Ligninzusatz verbrauchten 10 ccm Lauge ccm Säure	Normalität N der Lauge vor dem Ligninzusatz	2 g Lignin nahmen auf g NaOH	100 g Lignin nahmen auf NaOH in Gramm Aequivalent
1.a	- 9,08 $\frac{n}{1}$	- 7,55 $\frac{n}{1}$	0,4538	0,121	0,15
b	- 9,08 "	- 7,60 "			
c	- 9,08 "	- 7,50 "	0,4538	0,124	0,15
d	- 9,08 "	- 7,55 "			
2.a	9,00 $\frac{5n}{1}$ + 7,00 $\frac{n}{1}$	9,00 $\frac{5n}{1}$ + 5,60 $\frac{n}{1}$	2,6021	0,112	0,14
b	9,00 " + 7,08 "	9,00 " + 5,68 "			
c	9,00 " + 7,00 "	9,00 " + 5,67 "	2,6021	0,109	0,14
d	9,00 " + 7,08 "	9,00 " + 5,71 "			

III. Einfluß des Methoxylgehaltes auf das Aufnahmevermögen.

(Tab. 4).

In diesen Versuchen diente dasselbe Ligninpräparat wie in I und II. Es hatte den ursprünglichen Methoxylgehalt von 12,05 % und den Grenzwert 0,145. Seine einmalige Methylisierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge in der Kälte [1] führte zu einem Präparat vom Methoxylgehalt 25,38 % und dem Grenzwert 0,03, die abermalige Methylierung zum Methoxylgehalt 29,23 % und dem Grenzwert 0. Durch Alkylierung verliert also Lignin die Fähigkeit der Alkaliaufnahme schließlich vollständig. Diese ist damit einwandfrei als Funktion saurer Hydroxylgruppen erwiesen und auf Salzbildung mit diesen zurückgeführt. Alkoholatbildung mit neutralen alkoholischen Hydroxylgruppen scheidet aus, da der Höchstwert der Alkaliaufnahme schon bei ganz geringen Konzentrationen beispielsweise

1.) Cell. 7,73 (1926).

mit n/10-Lauge erreicht wird, Bedingungen, unter denen Alkoholatbildung ausgeschlossen erscheint.

Das völlige Verschwinden des Alkalibindungsvermögens durch Alkylierung spricht auch, wie bei dieser Gelegenheit bemerkt sei, gegen dessen Erklärung mit Adsorption, die schon an sich wegen des Fehlens jeglichen Kurvenganges bei der Alkalibindung an nicht alkyliertem Lignin und angesichts der strengen Aequivalenz der Basenaufnahme unwahrscheinlich ist.

Von besonderem Intresse sind die quantitativen Beziehungen zwischen Alkylierungsgrad und Grenzwert. Es fällt auf, dass erst ein Lignin mit 29,23 % Methoxyl keine Alkaliaufnahme mehr zeigt. Für das Ausgangsmaterial ergibt sich aus dem festgestellten Grenzwert von 0,145 ein scheinbares Aequivalentgewicht von 690. Die Vollmethylierung der die Alkaliaufnahme verursachenden Hydroxylgruppen würde theoretisch nur einen Methoxylzuwachs von 4,40 % erfordern. Unter Berücksichtigung des bereits vorhandenen Methoxylgehaltes müßte sich demnach ein Produkt mit 12,05+4,40 = 16.45 % Methoxyl gegenüber Natronlauge indifferent verhalten. Dies ist aber nicht der Fall. Es müssen also neben den sauren Hydroxylgruppen auch noch neutrale methylierbare Hydroxylgruppen vorhanden sein. Als weiteres Ergebnis zeigt sich, dass die Methylierung, wenigstens unter den gegebenen Bedingungen unter Verwendung von Dimenthylsulfat und Alkali, nicht an einer bestimmten (etwa der sauren) Hydroxylgruppe zuerst angreift, sondern im Mittel ist zu irgend einem beliebigen Zeitpunkt der gleiche Prozentsatz saurer und neutraler Hydroxylgruppen methyliert worden. Dies folgt aus den Daten der Tabelle 4. Die Ergebnisse der Versuche 1 und 2 dieser Tabelle lassen ein Lignin vom End-Methoxylgehalt 29,49 % berechnen, das keine Natronlauge mehr aufnehmen darf. Experimentell bestätigte sich dies am Ligninpräparat mit 29,23 % Methoxyl.

Anders verläuft die Methoxylierung mit Diazomethan. Mit diesem

konnten K. F r e u d e n b e r g und H. H e s s [1] das Lignin auswählend methylieren. Etwa eine Hydroxylgruppe wird dabei besonders leicht methyliert, woraus die Autoren auf dessen phenolischen Charakter schliessen. Ein einwandfreier Vergleich ist indessen nicht möglich, weil wie gesagt, bei meinen Versuchen ein kohlehydrathaltiges Lignin verwendet wurde.

Tabelle 4.

Abhängigkeit der aufgenommenen NaOH-Menge vom Methoxylgehalt Lignins.

(40 ccm Natronlauge, 2 g Lignin).

Nr. des Versuchs	1.	2.	3.
Methoxylgehalt des verwendeten Lignins in Prozenten	12,05	25,38	29,23
Vor dem Ligninzusatz verbrauchten 10 ccm Lauge ccm Säure	9,38 $\frac{n}{2}$ 9,38 "	9,38 $\frac{n}{2}$ 9,38 "	9,38 $\frac{n}{2}$ 9,38 "
Nach dem Ligninzusatz verbrauchten 10 ccm Lauge ccm Säure	7,96 $\frac{n}{2}$ 8,00 "	9,03 $\frac{n}{2}$ 9,07 "	9,35 $\frac{n}{2}$ 9,37 "
Normalität N der Lauge vor dem Ligninzusatz	0,4691	0,4691	0,4691
2 g Lignin nahmen auf g NaOH	0,112	0,026	0,000
100 g Lignin nahmen auf NaOH in Gramm-Aequivalenten	0,14	0,03	0,00

Methoxylbestimmung der verwendeten Ligninpräparate.

Präparat zu Versuch Nr. 1 . Seite 20

" . " " Nr. 2 0,1512 g Sbst. 0,2907 AgJ:
Gefunden:
OCH_3:25,38

" " " Nr. 3. .0,1452 g Sbst. 0,3215 AgJ:
Gefunden:
OCH_3:29,23

1.) A. 448, 125 (1926)

IV. Einfluß der dem Lignin anhaftenden Kohlehydrate auf die Basenaufnahme und Aequivalentengewicht von kohlehydratfreiem Willstätter-Lignin (Tabelle 5).

Als Ausgangsmaterial für nahestehende Untersuchungen war ein Teil des im bisherigen Verlauf der Arbeit verwendeten Kohlehydrat-haltigen Ligninpräparates durch Extraktion nach einem noch unveröffentlichten Verfahren von Th. L i e s e r und L. K a l b [1] von diesem der Skelettsubstanz des Holzes angehörenden Kohlehydratgehalt befreit worden. Der Kohlehydratgehalt betrug 19,6 %. Was die Aufnahme von Natronlauge betrifft, so ging sie auch bei kohlehydratfreiem Lignin, wie zu erwarten, bis zu einem ausgeprägten Grenzwert. Derselbe liegt jedoch wesentlich tiefer als der des kohlehydrathaltigen Produktes. Er sank infolge der Reinigung von 0,145 auf 0,110, also um 24 %. Dieser intressante Befund zwingt zu der Schlußfolgerung, daß die mit dem schonend bereiteten Lignin noch vergesellschafteten Kohlenhydrate saurer Natur sind, und zwar werden im vorliegenden Falle 24 % der im ursprünglichen Präparat vorhandenen sauren Gruppen von diesen Kohlehydraten gestellt. Hierfür sprioht übrigens auch die Feststellung, dass den Kohlehydraten, die aus dem Lignin isoliert wurden, tatsächlich saure Eigenschaften zukommen.[2] Aus dem Grenzwert 0,110 des kohlehydratfreien Willstätter-Lignins ergibt sich für dieses ein Aequivalentgewicht von 909, womit natürlich nicht die Vorstellung verknüpft sein soll, daß dieses Lignin oder Lignin überhaupt eine einheitliche chemische Verbindung sei, sondern es soll damit lediglich gesagt werden, daß im vorliegenden Präparat auf 909 Gewichtsteile 1 saure, wahrscheinlich phenolische Hydroxylgruppe kommt.

Dieser Befund stimmt gut mit den in der Einleitung bereits erwähnten Schlußfolgerungen überein, welche K.Freuden-

---

1.) Privatmitteilung. 2.) Privatmitteilung von L.Kalb und Th. Lieser.

berg und H.Hess aus der Methylierung mit Diazomethan und insbesondere aus der Hydrazinspaltung des Lignin-Toluolsulfosäureesters ziehen. Im letzteren Falle finden die genannten Forscher 0,9 phenolisches Hydroxyl bei einem als Rechnungsgrundlage angenommenen Molekulargewicht von 820. Würde man dieses Ergebnis statt auf das Molekulargewicht 820 auf das von mir ermittelte Aequivalentgewicht 909 als Grundlage beziehen, so käme man genau zum Wert 1 für den Gehalt an phenolischem Hydroxyl.

Tabelle 5.

Aufnahme von Natronlauge durch kohlehydratfreies Lignin.

(40 ccm Natronlauge, 2 g Lignin).

Nr. des Versuchs	Vor dem Ligninzusatz verbrauchten 10 ccm Lauge ccm Säure	Nach dem Ligninzusatz verbrauchten 10 ccm Lauge ccm Säure	Normalität N der Lauge vor dem Ligninzusatz	2 g Lignin nahmen auf g NaOH	100g Lignin nahmen auf NaOH in Gramm Äquivalent
1.a	- 12,26 $\frac{n}{2}$	- 11,15 $\frac{n}{2}$	0,6133	0,0888	0,11
b	- 12,26 "	- 11,15 "			
2.a	8,00 $\frac{5n}{2}$ + 5,76 $\frac{n}{2}$	8,00 $\frac{5n}{2}$ + 4,65 $\frac{n}{2}$	2,2280	0,0864	0,11
b	8,00 " + 5,76 "	8,00 " + 4,71 "			

B. Die Einwirkung von Mineralsäuren auf Lignin.

Einführung.

Starke Mineralsäuren wirken in dreierlei Weise auf Lignin ein. Bekannt ist die labile gelbe, bald in ein beständigeres Grün übergehende Färbung, welche beim Übergiessen von Fichtenholzmehl beispielsweise mit hochkonzentrierter Salzsäure auftritt. Quantitativ verfolgt wurde dieser Vorgang von E. Ungar[1] in R. Willstätters Laboratorium und zwar an Hand der Aufnahme von Chlorwasserstoffgas durch Holz. Danach wird er wahrscheinlich durch Aldehydgruppen des Lignins verursacht, ähnlich den Aminreaktionen des Holzes und ist wie diese nur von geringfügiger Grössenordnung; denn die gelbe Farbe erreicht schon ihr Maximum bei Absorption einer verhältnismässig geringen Menge Chlorwasserstoff. Der Vorgang wird aber, wie dieselbe Untersuchung ergab, von einer zweiten Reaktion begleitet, nämlich der Absorption erheblicher Säuremengen, die auch am isolierten Lignin zu beobachten sind.

In das Wesen dieser zweiten Reaktion weiter einzudringen, bildet den Zweck vorliegender Untersuchung. Diese Reaktion tritt bei der Darstellung von Willstätter-Lignin zunächst in der Weise in Erscheinung, daß der in der Säure suspendierte Körper nach dem Vergehen der gelben und grünen Farbe allmählich die schwarzbraune des Lignin - Salzsäure - Additionsproduktes annimmt. Bei der Isolierung des Lignins wirkt sie dadurch störend, daß das Säureadditionsprodukt beim Auswaschen seine Säure nur teilweise verliert, indem die letzten Reste ausserordentlich hartnäckig anhaften, Daher waren die ersten Ligninpräparate E.Ungars[1] rötlich gefärbt und enthielten noch 3 % Chlor. Erst 17-mal je 3-stündiges Auskochen mit 400 Teilen destilliertem Wassers macht,

---

1.) E.Ungar, Diss. S.50 bezw. S. 75, Zürich (1914)

wie K. K ü r s c h n e r[1] zeigte, chlorfrei. Leicht gelingt dies hingegen und ebenfalls so gut wie vollständig, wenn man unter gleichzeitiger Neutralisation - beispielsweise mit etwas Soda aufkocht. Die Farbe hellt sich dann rasch zu etwa der des ursprünglichen Holzes auf.[2] Unliebsam bemerkbar macht sich die Säurebindung durch Lignin ferner bei der technischen Holzverzuckerung nach dem Willstätterschen Verfahren, da sie die Konzentration der hydrolysierenden Salzsäure schwächt.[3] Auch das aus Holz mit 70 - 72 %-iger Schwefelsäure abgeschiedene Lignin hält nach J. K ö n i g und E. R u m p[4] trotz guten Auswaschens bis zu 7,5 % Schwefelsäure zurück.

Die dritte Art der Einwirkung von Mineralsäuren auf Lignin besteht in einem Zersetzungsvorgang, der meist mit "Humifizierung" bezeichnet wird. Das Lignin nimmt dabei, ähnlich wie bei der Säurebindung, eine braune bis schwarzbraune Farbe an, die jedoch wie die Reaktion selbst irreversibel ist. Die Humifizierung verläuft im Vergleich zur Säureabsorption äusserst langsam und stört daher deren Untersuchung nicht.

=o=o=o=o=o=o=o=o=o=

Vermutungen über das Wesen der Säurebindung durch Lignin sind schon mehrfach ausgesprochen worden. Es erwägen K. K ü r s c h n e r[5] eine Anlagerung von Salzsäure an Doppelbindungen, J. K ö n i g und E. R u m p[6] Bildung unlöslicher Sulfosäuren, (beim Schwefelsäurelignin). Letztere Annahme hält W. F u c h s[7] mit Recht für nicht sehr wahrscheinlich. Der Wiederabspaltbarkeit

---

1.) K.Kürschner: Zur Chemie der Ligninkörper, Sonderausg.a.d. Sammlung chem.u.chem.-techn. Vorträge S.42,Stuttg. 1925.
2.) R.Willstätter u.L.Kalb B. 55,2640 (1922)
3.) E.Hägglund, Vortrag v.d.Hauptversammlung d.Vereins deutscher Zellstoff- u. Papierchemiker u. Ingenieure, Referat: Der Papierfabrikant 25,55 (1926)
4.) Ztschr.f.d.Untersuchung d.Nahrungs- u. Genußmittel 28,187 (1914)
5.) l.c.S. 64 6) Chemie und Struktur der Pflanzenzellmembran, Berlin 1914, S. 53.
7.) W.Fuchs Chemie des Lignins S. 101

der Säure, die - wenigstens der Hauptsache nach - sehr leicht vor sich geht, muß bei Erklärungsversuchen Rechnung getragen werden. Als weitere Möglichkeiten seien Adsorption und Oxoniumsalzbildung genannt.

Als merkwürdiges Resultat nachfolgender Untersuchung hat sich gezeigt, daß für die Säureaufnahme trotz Anwendung beträchtlicher Konzentrationen keine Andeutung eines Grenzwertes gefunden werden konnte. Wenn es sich aus diesem Grunde einstweilen noch verbietet, bestimmte Aussagen über das Wesen der Säureaddition zu machen, so konnten doch einige wichtige Gesetzmäßigkeiten zutage gefördert und als Tatsachen zur Diskussion gestellt werden.

I. Untersuchung des Verlaufs der Säurebindung in Abhängigkeit von der Konzentration (Tab.1 - 3, Kurvenbilder I u. II.)

Versuchsanordnung.

Die Bestimmung der vom Lignin aufgenommenen Säure geschah (wie bei der vorausgehend beschriebenen Alkaliaufnahme) durch Feststellung des Titerverlustes, den Lignin in Säuren verschiedener Normalität hervorruft. Der Anfangstiter wurde immer gleichzeitig mit dem Ansetzen des Versuches bestimmt. Dieser wurde in einer Flasche mit gutsitzendem Glasstopfen ausgeführt, in der man jeweils 2 g Lignin mit genau 40 ccm der Säure 12 Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen ließ. Die Zeit ist reichlich bemessen, da nach besonderen Versuchen (s.u.) das Gleichgewicht bereits nach einer Stunde sich vollkommen eingestellt hat. Nach Abbrechen des Versuches wurde rasch und unter möglichster Vermeidung des Luftzutritts durch eine trockene kleine Nutsche mit Glasfilterplatte vom Bodenkörper abfiltriert und das Filtrat sofort titriert. Die Titrationen wurden immer doppelt mit je 10 ccm entnommener Flüssigkeitsmenge ausgeführt. Bei stärkeren Säuren wurde mit entsprechend stärkeren Laugen vor- und mit n/2 Laugen zu Ende titriert. Ein Glasfehler war

wie aus Blindversuchen hervorging, nicht zu berücksichtigen.

Zunächst wurde die Aufnahme von Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Perchlorsäure bei verschiedenen Konzentrationen (ca. 0,25 n bis 10 n) bestimmt. Es zeigte sich dabei, wie aus Tab. 1 und 2 ersichtlich ist, daß Lignin aus Säuren gleicher Normalität annähernd äquivalente Mengen bindet und als weiteres Ergebnis, daß bei niederen Konzentrationen verhältnismäßig kleine, bei höheren wachsend größere Säurenmengen gebunden werden. Die Resultate sind im Kurvenbild I in einem Koordinatensystem graphisch dargestellt, in dem die Normalität der angewandten Säure als Abszisse, die aufgenommene Säurenmenge in Gramm-Aequivalenten pro 100 g Lignin als Ordinate aufgetragen sind. Man sieht, daß die Kurven der einzelnen Säuren in ihrem allgemeinen Verlauf übereinstimmen. Sie steigen anfangs langsam, später zunehmend steiler an. Dem entspricht weitgehend als parallel-laufend eine anfangs kaum merkliche, später aber (zwischen den Konzentrationen 4 n bis 7 n) sprunghaft zunehmende Verdunkelung des Lignins nach Schwarzbraun.

Als Beispiel für eine 2 basische Säure wurde Schwefelsäure gewählt. Die Aufnahme erfolgt hier (Tab.3) analog, doch zeigte sich in quantitativer Hinsicht überraschender Weise, daß die Gleichgewichte zu denen der einbasischen Säure nicht im äquivalenten, sondern äquimolekularen Verhältnis stehen. Die Schwefelsäure wirkt also wie eine einbasische Säure. Dies fiel bei den Versuchen schon äußerlich dadurch auf, daß die oben erwähnte sprunghafte Farbvertiefung des Lignins hier erst bei Konzentrationen von etwa der doppelten Normalität der Salzsäure auftrat. Kurvenbild II enthält die Kurve der Schwefelsäure einerseits in Aequivalenten, andererseits in molekularen Mengen eingezeichnet, zum Vergleich ausserdem nochmals die der Salzsäure als Beispiel einer einbasischen Säure. Es zeigt sich, daß die Äquivalenzkurve der Schwefelsäure beträchtlich von der

Kurve der Salzsäure abweicht und viel flacher verläuft. Anders dagegen die Molekularkurve, Diese deckt sich ausgezeichnet mit derjenigen der Salzsäure. (Um die Aequivalenzkurve der Schwefelsäure räumlich unterzubringen, wurde in Kurvenbild II die Abszisse gegenüber Kurvenbild I auf den doppelten Bereich erweitert.)

Wie bereits bemerkt, ist in den untersuchten Konzentrationsbereichen in keinem Falle auch nur andeutungsweise ein Grenzwert der Säureaufnahme erreicht worden. Es ist klar, daß unter diesen Umständen größte Zurückhaltung in etwaigen Schlußfolgerungen geboten ist. Wir haben nur Kurvenstücke und zwar Anfangsstücke. Über diese läßt sich vielleicht nur soviel sagen, daß sie dem gewohnten Bild des Anfangsstadiums von Adsorptionskurven völlig widersprechen. Adsorptionskurven zeigen bekanntlich schon bei niederen Konzentrationen einen steil ansteigenden, bei höheren Konzentrationen einen flachen, einem Endwert zustrebenden Verlauf.

Andererseits muß wiederum betont werden, daß ebenso wie Adsorption auch andere Erklärungsmöglichkeiten, beispielsweise Oxoniumsalzbildung, Anlagerung an Doppelbindungen, Veresterung einen Grenzwert erfordern.

Was die tatsächlich aufgenommenen Säuremengen betrifft, so wären sie bei Annahme von Oxoniumsalzbildung durch den Sauerstoffgehalt des Lignins noch leicht erklärbar. Auch widersprechen die aufgenommenen Säuremengen nicht den bei der Aufnahme von gasförmiger Salzsäure durch U n g a r gefundenen Mengen. Dieser fand für das noch im Holz gebundene, genuine Lignin eine Salzsäureaufnahme von 11,04 %.[1] Für das isolierte Lignin allerdings, aus nicht erklärlichen Gründen, nur 14,51 %[1]! Bei meinen Versuchen war der höchst beobachtete Aufnahmewert 25,25% Salzsäure. Noch höhere Konzentrationen wurden wegen der sich immer stärker bemerkbar machenden Fehlerquellen nicht angewendet. Auch der letzte Wert ist mit einer grösseren Unsicherheit behaftet.

Was die molekulare Funktion der Schwefelsäure betrifft, so legt sie den Gedanken an das Vorliegen von Molekülverbindungen nahe. Während wiederum die sehr charakteristische Verfärbung dafür sprechen könnte, daß eine Art von Salzbildung, vielleicht auch Umlagerungen eine Rolle spielen. Übrigens scheint nach dem allgemeinen Gang der Kurve und zwar im Hinblick auf deren anfänglich langsames, dann aber plötzlich rasches Ansteigen, daß die Säurebindung vielleicht keine einheitliche Reaktion, sondern einen komplexen Vorgang darstellt.

Tabelle 1.

Aufnahme von Salzsäure durch Lignin aus Lösungen verschiedener Konzentration.

(40 ccm Säurelösung, 2 g Lignin)

Nr. des Versuchs.	Vor dem Ligninzusatz verbrauchten 10ccm Säure ccm Lauge.	Nach dem Ligninzusatz verbrauchten 10ccm Säure ccm Lauge.	Normalität N der Säure vor dem Ligninzusatz	2g Lignin nahmen auf g HCl	100 g Lignin nahmen auf, HCl in Gramm Äquivalent
1.a	- 24,51 n/10	- 24,35 n/10	0,2450	0,0025	0,003
b	- 24,49"	- 24,31"			
2.a	- 13,98 n/2	- 13,93 n/2	0,6990	0,0034	0,005
b	- 13,98"	- 13,93"			
3.a	- 16,65 n/2	- 16,54 n/2	0,8325	0,0082	0,011
b	- 16,65"	- 16,54"			
4.a	- 19,58 n/2	- 19,46 n/2	0,9788	0,0089	0,012
b	- 19,58"	- 19,46"			
5.a	- 30,99 n/2	- 30,74 n/2	1,5495	0,0182	0,025
b	- 30,99"	- 30,74"			
6.a	20,00 n/1 + 22,13 n/2	20,00 n/1 + 21,94 n/2	3,1050	0,0214	0,029
b	20,00" + 22,17"	20,00" + 21,88"			
7.a	40,00 n/1 + 16,02 n/2	40,00 n/1 + 15,49 n/2	4,8000	0,0407	0,056
b	40,00" + 15,98"	40,00" + 15,39"			
8.a	20,00 5/2 n + 34,64 n/2	20,00 5/2 n + 32,97 n/2	6,7345	0,1249	0,171
b	20,00" + 34,72"	20,00" + 32,85"			
9.a	35,00 5/2 n + 19,93 n/2	35,00 5/2 n + 16,90 n/2	9,799	0,293	0,40
b	35,00" + 20,03"	35,00" + 17,02"			
10a	40,00 5/2 n + 23,88 n/2	40,00 5/2 n + 17,07 n/2	11,195	0,505	0,69
b	40,00" + 23,92"	40,00" + 16,89"			

Tabelle 2.

Aufnahme von Bromwasserstoff- und Perchlorsäure durch Lignin aus Lösungen verschiedener Konzentration.

(40 ccm Säurelösung, 2 g Lignin)

Nr. des Versuchs	Vor dem Ligninzusatz verbrauchten 10ccm Säure ccm Lauge.	Nach dem Ligninzusatz verbrauchten 10 ccm Säure ccm Lauge.	Normalität N der Säure vor dem Ligninzusatz.	2g Lignin nahmen auf g HBr bezw. $HClO_4$	100 g Lignin nahmen auf HBr bezw. $HClO_4$ in Gramm-Aquivalent.
a) Bromwasserstoffsäure.					
1.a	- 39,92 n/10	- 39,79 n/10	0,3990	0,0033	0,0022
b	- 39,88 "	- 39,81 "			
2.a	- 12,00 n/2	- 11,95 n/2	0,6000	0,0076	0,005
b	- 12,00 "	- 11,95 "			
3.a	- 22,67 n/2	- 22,60 n/2	1,1335	0,011	0,007
b	- 22,67 "	- 22,60 "			
4.a	10,00 n/1 + 25,14 n/2	10,00 n/1 + 25,00 n/2	2,258	0,024	0,015
b	10,00 " + 25,18 "	10,00 " + 25,02 "			
5.a	30,00 n/1 + 33,70 n/2	30,00 n/1 + 33,36 n/2	4,686	0,067	0,041
b	30,00 " + 33,74 "	30,00 " + 33,25 "			
6.a	20,00 5/2 n + 26,33 n/2	20,00 5/2 n + 24,82 n/2	6,314	0,215	0,133
b	20,00 " + 26,23 "	20,00 " + 24,90 "			
7.a	25,00 5/2 n + 26,38 n/2	25,00 5/2 n + 23,51 n/2	7,566	0,447	0,276
b	25,00 " + 26,26 "	25,00 " + 23,61 "			
b) Perchlorsäure.					
1.a	- 22,64 n/10	- 21,97 n/10	0,2262	0,0251	0,0125
b	- 22,60 "	- 21,01 "			
2.a	- 8,45 n/2	- 8,34 n/2	0,4227	0,0226	0,0113
b	- 8,45 "	- 8,34 "			
3.a	- 16,64 n/2	- 16,37 n/2	0,832	0,055	0,012
b	- 16,64 "	- 16,37 "			
4.a	- 33,38 n/2	- 33,04 n/2	1,669	0,068	0,034
b	- 33,38 "	- 33,04 "			
5.a	- 37,70 n/2	- 37,29 n/2	1,885	0,083	0,041
b	- 37,70 "	- 37,29 "			
6.a	30,00 n/1 + 17,73 n/2	30,00 n/1 + 17,17 n/2	3,888	0,113	0,056
b	30,00 " + 17,79 "	30,00 " + 17,23 "			
7.a	25,00 5/2 n + 9,09 "	25,00 5/2 n + 7,40 n/2	6,803	0,319	0,160
b	25,00 " + 9,03 "	25,00 " + 7,54 "			
8.a	30,00 5/2 n + 12,62 "	30,00 5/2 n + 10,31 n/2	8,128	0,442	0,220
b	30,00 " + 12,50 "	30,00 " + 10,41 "			

Tabelle 3.

Aufnahme von Schwefelsäure durch Lignin aus Lösungen verschiedener Konzentration.

(40 ccm Säurelösung, 2 g Lignin).

Nr. des Versuchs	Vor dem Ligninzusatz verbrauchten 10ccm der Säure ccm Lauge.	Nach dem Ligninzusatz verbrauchten 10 ccm der Säure ccm Lauge.	Normalität-N der Säure vor dem Ligninzusatz.	2g Lignin nahmen auf g HCl bezw. H_2SO_4	100 g Lignin nahmen auf HCl bezw. H_2SO_4 in Gramm-Äquivalent
1.a	- 8,22 n/1	- 8,16 n/1	0,4116 +)	0,0055	0,0056
b	- 8,22"	- 8,16"	(0,2058)		(0,0028)
2.a	- 18,65 n/1	- 18,60 n/1	0,9325	0,0046	0,0047
b	- 18,65"	- 18,60"	(0,4663)		(0,0029)
3.a	- 34,28 n/1	- 34,22 n/1	1,714	0,0055	0,0056
b	- 34,28"	- 34,22"	(0,857)		(0,0028)
4.a	30,00 n/1 + 27,48 n/1	30,00 n/1 + 27,39 n/1	4,373	0,006	0,0065
b	30,00" + 27,44"	30,00" + 27,41"	(2,187)		(0,0033)
5.a	25,00 5/2 n + 20,06 n/1	25,00 5/2 n + 19,63 n/1	7,350	0,031	0,038
b	25,00" + 19,94"	25,00" + 19,73"	(3,675)		(0,019)
6.a	35,00 5/2 n + 8,60 n/1	35,00 5/2 n + 7,51 n/1	9,283	0,105	0,107
b	35,00" + 8,72"	35,00" + 7,67"	(4,642)		(0,054)
7.a	40,00 5/2 n + 31,62 n/1	40,00 5/2 n + 29,00 n/1	11,579	0,247	0,252
b	40,00" + 31,54"	40,00" + 29,12"	(5,789)		(0,126)
8.a	25,00 5 n + 33,09 n/1	25,00 5 n + 29,00 n/1	14,153	0,393	0,401
b	25,00" + 33,03"	25,00" 29,10"	(7,077"		(0,200)
9.a	30,00 5 n + 26,70 n/1	30,00 5 n + 22,14 n/1	16,338	0,464	0,473
b	30,00" + 26,82"	30,00" + 21,92"	(8,169)		(0,237)
10a	30,00 5 n + 56,13 n/1	30,00 5 n + 49,77 n/1	17,809	0,643	0,656
b	30,00" 56,23"	30,00" + 49,47"	(8,905)		(0,328)

x) In den Klammern sind die Mengen molekular angegeben.

Tabelle 4.

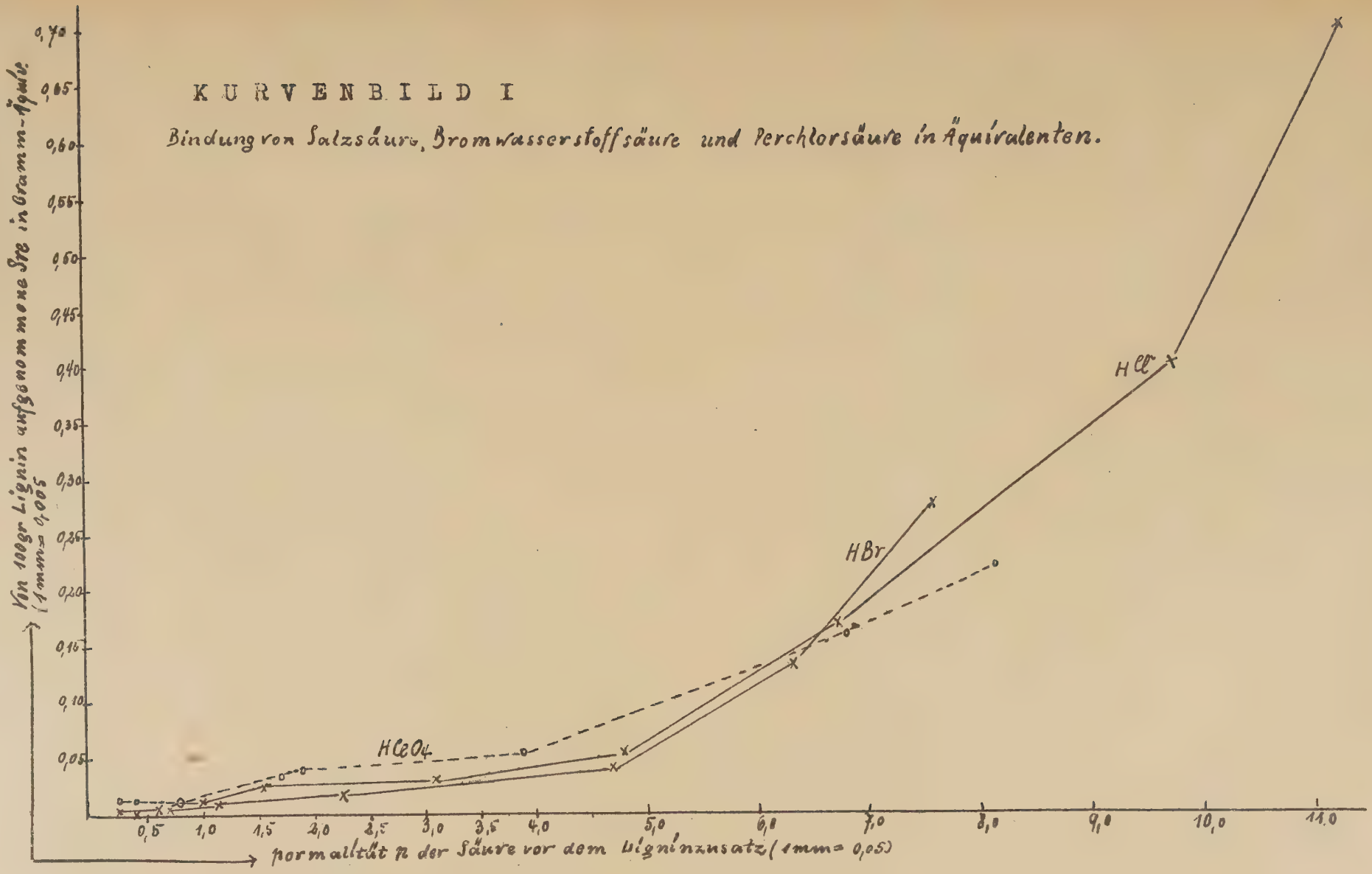
Abhängigkeit der von Lignin aufgenommenen Säuremenge von der Zeit.

(100 ccm Salzsäure (Konzentration ca. 7 n), 10 g Lignin.)

Nr. des Versuchs	1	2.	3.	4.
Anzahl der Stunden, die der Versuch bis zur Titration stand	1.	1½	8	24
10 ccm der Säure verbrauchten ccm Lauge	0,25 n/1	0,15 n/1	0,15 n/1	0,15 n/1
Die Proben 1-4 wurden mit 28,00 ccm 5/2 n Lauge vortitriert.				

KURVENBILD I

Bindung von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Perchlorsäure in Äquivalenten.



KURVENBILD II auf Seite 43.

II. Nachweis des reversiblen Charakters der Säurenaufnahme.(Tab.5)

Angesichts der bestehenden Unklarheit über das Wesen der Säurebindung und der zuletzt bemerkten Möglichkeit, dass vielleicht mehr Vorgänge nebeneinander verlaufen, schien es ratsam besonders nachzuprüfen, ob bezw. inwieweit Lignin durch die Säurebehandlung Zersetzung erleidet. Bei einem hochmolekularen, unlöslichen Körper wie Lignin, dessen Unversehrtheit weder durch Schmelzpunkt, Löslichkeit oder Analysendaten festgestellt werden kann, schien es am zweckmäßigsten den Identitätsnachweis einfach durch Wiederholung der Säurebehandlung zu erbringen. Erwies sich ein aus dem dunklen Säureadditionsprodukt wieder abgeschiedenes Lignin nochmals in quantitativ demselben Ausmaße zur Säureaufnahme befähigt, so kann daraus geschlossen werden, daß es praktisch unversehrt geblieben ist, und daher der Salzsäure-Bindung ein reversibler Charakter zugesprochen werden darf.

Die Säureaufnahme wurde zunächst in einer Säure der Normalität N = 6,500 in üblicher Weise durch Titerverlust bestimmt, dann das Säure-Additions-Produkt vollkommen abgesaugt, gewaschen, mit Wasser unter Neutralisation der Flüssigkeit mit etwas Soda und schließlich noch öfters mit destilliertem Wasser allein ausgekocht.[1] Das Lignin wurde dann quantitativ isoliert und getrocknet. Jetzt wurde es neuerdings mit Säure und zwar von der Normalität N = 11,150 behandelt und die Säureaufnahme wiederum festgestellt. Nun wurde wieder von Säure befreit und die Prüfung der Säureaufnahme in schwachen und starken Säuren je einmal wiederholt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, zeigen die Aufnahmewerte für die schwachen - und für die starken Säuren untereinander befriedigende Übereinstimmung. Dieselbe Versuchsfolge wurde wei-

---

1.) Reinigungsmethode des Lignins nach R.Willstätter und L.Kalb B. 55, 2640 (1922).

terhin mit Schwefelsäure in 2 verschiedenen Konzentrationen mit demselben befriedigenden Resultat ausgeführt. Vergleicht man die einzelnen Werte mit den bei den entsprechenden Konzentrationen im vorhergehenden Kapitel erhaltenen, für die sie eine Kontrolle bilden, so ergibt sich auch hier eine recht gute Übereinstimmung.

Für die Unversehrtheit des Lignins und dessen Säureaufnahme ist es, wie die Versuche weiter beweisen, ohne Bedeutung, dass bei der Behandlung mit stärkeren Säuren geringe Mengen dem Lignin anhaftender Kohlehydrate[1)] abgelöst werden und bei der Titration der Säure als geringe weisse Niederschläge in Erscheinung treten.

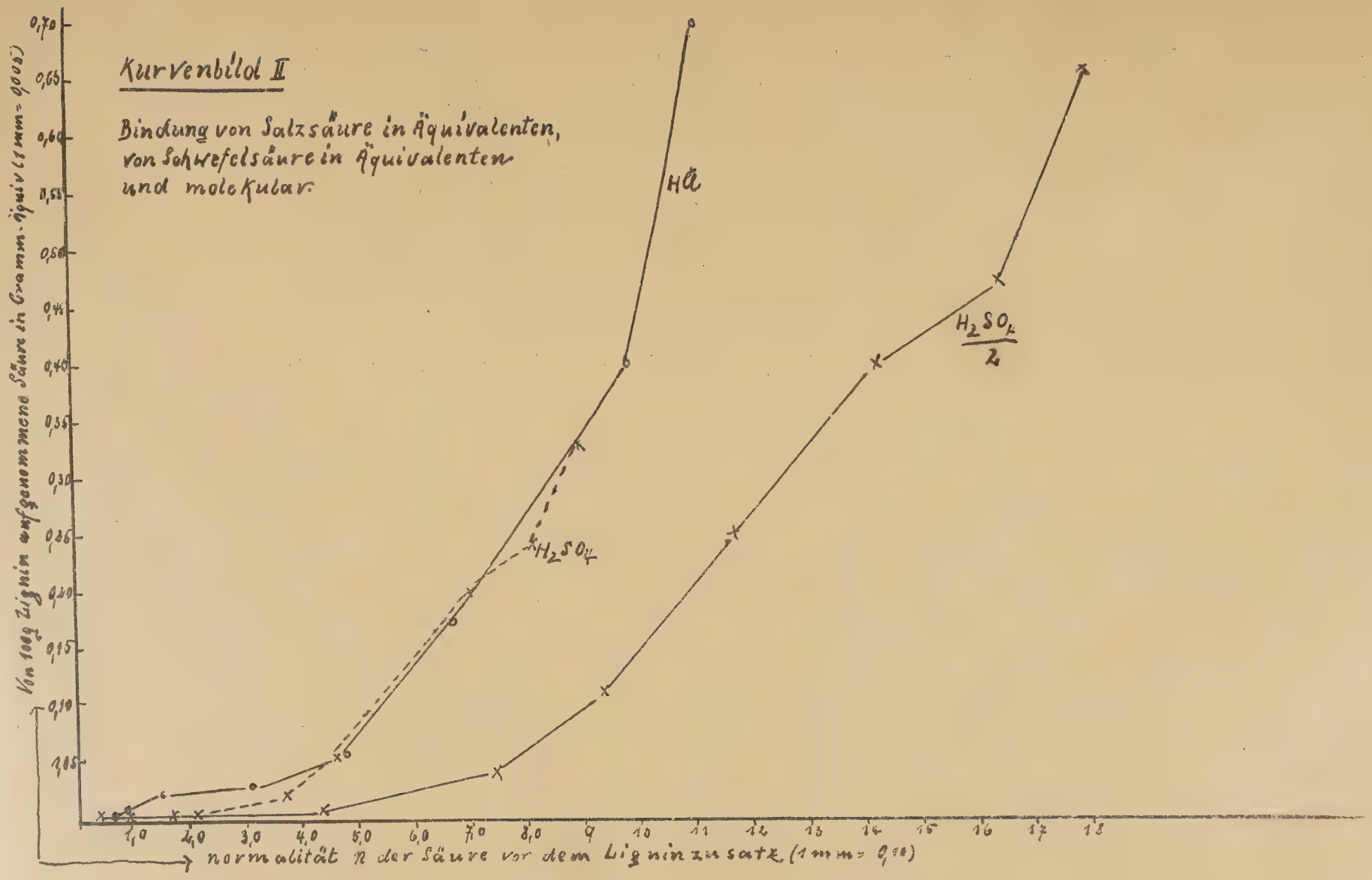
Andererseits ergibt sich aus der Konstanz der Säureaufnahme, dass der Kohlehydratgehalt des Lignins an dieser jedenfalls unbeteiligt ist und daß die wohl anzunehmende teilweise Veresterung dieser Kohlenhydrate keinen merkbaren Einfluß auf die Säurekonzentration auszuüben vermag.

1.) Es wurde in dieser Untersuchung dasselbe Ligninpräparat verwendet wie in der Abhandlung über die Basenanlagerung (S.18).

Tabelle 5.

Wiederholte Einwirkung von Säuren auf Lignin.

Nr. des Versuchs	Vor dem Ligninzusatz verbrauchten 10 ccm der Säure ccm Lauge.	Nach dem Ligninzusatz verbrauchten 10ccm der Säure ccm Lauge.	Normalität N der Säure vor dem Ligninzusatz.	2g Lignin nahmen auf gHCl bezw. H_2SO_4	100 g Lignin nahmen auf HCl bezw. H_2SO_4 in Gramm-Äquivalent.
a) von Salzsäure.					
1.a	24,00 $\frac{5}{2}$n + 10,00 $\frac{n}{2}$	24,00 $\frac{5}{2}$n + 8,43 $\frac{n}{2}$	6,500	0,113	0,155
b	24,00" + 10,00"	24,00" + 8,47"			
2.a	42,00 $\frac{5}{2}$n + 13,00 $\frac{n}{2}$	42,00 $\frac{5}{2}$n + 6,27 $\frac{n}{2}$	11,150	0,491	0,670
b	42,00" + 13,00"	42,00" + 6,33"			
3.a	24,00 $\frac{5}{2}$n + 10,00 $\frac{n}{2}$	24,00 $\frac{5}{2}$n + 8,35 $\frac{n}{2}$	6,500	0,118	0,162
b	24,00" + 10,00"	24,00" + 8,41"			
4.a	42,00 $\frac{5}{2}$n + 13,00 $\frac{n}{2}$	42,00 $\frac{5}{2}$n + 6,32 $\frac{n}{2}$	11,150	0,484	0,664
b	42,00" + 13,00"	42,00" + 6,40"			
b) von Schwefelsäure.					
1.a	34,00 $\frac{5}{2}$n + 12,00 $\frac{n}{2}$	34,00 $\frac{5}{2}$n + 10,88 $\frac{n}{2}$	9,100	0,107	0,110
b	34,00" + 12,00"	34,00" + 10,92"			
2.a	54,00 $\frac{5}{2}$n + 11,00 $\frac{n}{2}$	54,00 $\frac{5}{2}$n + 7,10 $\frac{n}{2}$	14,050	0,373	0,38
b	54,00" + 11,00"	54,00" + 7,30"			
3.a	34,00 $\frac{5}{2}$n + 12,00 $\frac{n}{2}$	34,00 $\frac{5}{2}$n + 10,93 $\frac{n}{2}$	9,100	0,101	0,103
b	34,00" + 12,00"	34,00" + 11,01"			
4.a	54,00 $\frac{5}{2}$n + 11,00 $\frac{n}{2}$	54,00 $\frac{5}{2}$n + 7,06 $\frac{n}{2}$	14,050	0,376	0,38
b	54,00" + 11,00"	54,00" + 7,26"			


Kurvenbild II
Bindung von Salzsäure in Äquivalenten, von Schwefelsäure in Äquivalenten und molekular.
HCl
½ H2SO4
H2SO4 / 2
Von 100g Lignin aufgenommene Säure in Gramm-Äquivalenten (1 mm = 0,005)
Normalität n der Säure vor dem Ligninzusatz (1 mm = 0,10)
0,70
0,65
0,60
0,55
0,50
0,45
0,40
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
7,0
8,0
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18

L e b e n s l a u f .

Geboren wurde ich am 4. Dezember 1898 zu M ü n c h e n als Sohn des Steinmetzen Franz N e v e l y und dessen Gattin Marie. Ich besuchte die Gisela-Real- und später die Luitpold-Oberrealschule in München. Von Mai 1916 bis Januar 1919 leistete ich Kriegsdienste. Nach meiner Entlassung widmete ich mich dem Studium der Chemie, bestand im Juni 1923 das Verbands-Examen und im Mai 1925 das Doktorandum.